

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2002年3月21日 (21.03.2002)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 02/23614 A1

(51)国際特許分類: H01L 21/336, 29/78

(21)国際出願番号: PCT/JP01/08000

(22)国際出願日: 2001年9月14日 (14.09.2001)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2000-282409 2000年9月18日 (18.09.2000) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 桐生秀樹 (KIRYU, Hideki) [JP/JP]; 〒228-0802 神奈川県相模原市上鶴間8

丁目18-1-304 Kanagawa (JP). 高橋 賢 (TAKAHASHI, Tsuyoshi) [JP/JP]. 齊山真太郎 (AOYAMA, Shintaro) [JP/JP]. 神力 博 (SHINRIKI, Hiroshi) [JP/JP]. 井下田 真信 (IGETA, Masanobu) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 姬崎市穗坂町三ツ沢650 東京エレクトロンエイ・ティー株式会社内 Yamanashi (JP).

(74)代理人: 須山佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒101-0046 東京都千代田区神田多町2丁目1番地 神田東山ビル Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): JP, KR, US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

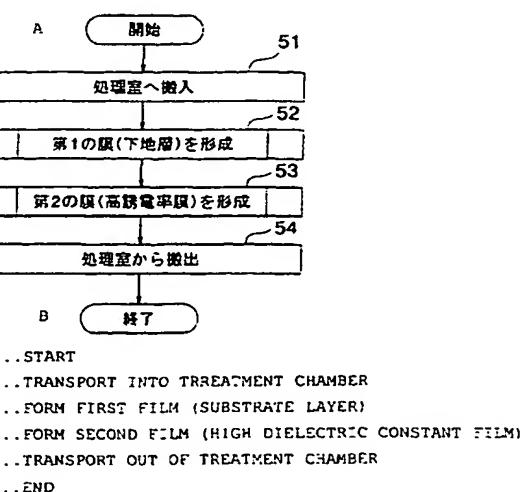
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: METHOD FOR FILM FORMATION OF GATE INSULATOR, APPARATUS FOR FILM FORMATION OF GATE INSULATOR, AND CLUSTER TOOL

(54)発明の名称: ゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、クラスターツール



WO 02/23614 A1



(57)Abstract: This film forming method comprises a first step of forming a first insulation film the essential component of which is a material having a first dielectric constant over the surface of a semiconductor substrate and a second step of forming a second insulation film the essential component of which is a material having a second dielectric constant larger than the first one over the first insulation film to be thicker than this first insulation film. Since the process of film formation of a high dielectric constant material that constitutes the second insulation film is executed by following the formation of a barrier layer that is the first insulation film, it is possible to form a gate of high dielectric material stable to the substrate.

/続葉有/



## (57) 要約:

半導体基板の面上に、第1の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第1の絶縁膜を形成する第1の工程と、第1の絶縁膜上に、前記第1の比誘電率より大きな第2の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第2の絶縁膜を前記第1の絶縁膜の膜厚より厚く形成する第2の工程とを有する。第2の絶縁膜たる高誘電率材料の膜形成プロセスを第1の絶縁膜たるバリヤとなる層形成に続けて行うので、基板に対して安定した高誘電率材料のゲート形成が可能になる。

## 明 細 書

## ゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、クラスターツール

## 5 技術分野

本発明は、F E Tのゲートを形成するためのゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、およびそのような装置を有するクラスターツールに係り、特に、高速動作かつ低消費電力化に適するゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、およびそのような装置を有するクラスターツールに関する。

## 背景技術

M O Sトランジスタ集積デバイスにおいては高集積化のため製造プロセス技術の微細化が進行している。高集積化のメリットのひとつに高速動作化が挙げられるが、トランジスタのゲート絶縁膜について言うと、その厚さをより薄く形成する必要がある。一方、ゲート絶縁膜を薄くすると、リーク電流が増加し消費電力の点では不都合が生じる方向に作用する。

一般的にゲート絶縁膜にはS i O<sub>2</sub>が用いられてきたが、近時の微細化プロセスではリーク電流の点でS i O<sub>2</sub>の薄膜化が限界に達しつつある。そこでより厚い膜で同等の高速性などの仕様を満足する高誘電率材料が注目されている。

高誘電率材料は、基板となるS iとの相性が必要となる。例えば、高誘電率材料を構成する酸素原子が基板S iに取り込まれ易いものであると、高誘電率材料からなる膜と基板S iとの間（界面）に遷移相が発生し、膜質が劣化する。

## 発明の開示

本発明は、上記した状況を考慮してなされたもので、バリヤとなる層形成を前処理として行うことによって高誘電率材料のゲート形成を可能とするゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、およびそのような装置を有するクラスターツールを提供することを目的とする。

上記の課題を解決するため、本発明に係るゲート絶縁体の成膜方法は、半導体基板の面上に、第1の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第1の絶縁膜を形成する第1の工程と、前記形成された第1の絶縁膜上に、前記第1の比誘電率より大きな第2の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第2の絶縁膜を前記第1の絶縁膜の膜厚より厚く形成する第2の工程とを有することを特徴とする。

第1の絶縁膜は、半導体基板と高誘電率の第2の絶縁膜との間に位置するものであるが第2の絶縁膜形成とは別に形成される。この別個に形成されごく薄い第1の絶縁膜の上に高誘電率の第2の絶縁膜を形成する。

したがって、高誘電率材料の膜形成プロセスをバリヤとなる層形成たる前処理に続けて行うので、基板に対して安定した高誘電率材料のゲート形成が可能になる。ここで、前記第1の工程と前記第2の工程とは、同一の処理室で行うようにしてもよい。同一の処理室で二つの工程を行えば、製造に要する負担を減少させることができる。

前記第1の絶縁膜は、本質的な成分として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ のいずれかを例示できる。バリアとなる層を形成するものである。

また、前記第2の絶縁膜は、本質的な成分として、 $\text{ZrSiOx}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfSiOx}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrTiO}_4$ 、 $\text{BST}((\text{Br}, \text{Sr})\text{TiO}_3)$ 、 $\text{STO}(\text{SrTiO}_3)$

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{SiO}_5$ のいずれかを例示できる。高誘電率膜を形成するものである。

また、例えば、前記第1の工程は、酸素ラジカルを含む雰囲気中でなされ得る。酸素ラジカルにより半導体基板面上にその酸化物の膜を形成する。半導体基板がSiであるならば $\text{SiO}_2$ 膜が形成される。

好ましい例として、前記酸素ラジカルは、酸素ガスに紫外線を照射して発生され得る。

また、好ましい例として、前記酸素ラジカルは、酸素ガスに高周波電気エネルギーを供給することにより発生され得る。

また、例えば、前記第1の工程は、 $\text{SiO}_2$ 膜を形成する工程と、前記形成された $\text{SiO}_2$ 膜を酸窒化膜に改質する工程とを具備する。これにより、 $\text{SiON}$ 膜を第1の絶縁膜として形成することができる。

また、例えば、前記第1の工程は、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを交互に繰り返すことによりなされ得る。

ここで、前記原料ガスは、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、TEOS（テトラエトキシシリコン）のいずれかを例示でき、前記酸化剤は、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ のいずれかを例示できる。

さらに、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを交互に繰り返す間に、前記処理室に酸素ラジカルを含む雰囲気を1回以上設定することにより膜中の残留物を除去する工程を加えてよい。このような残留物除去により第1の絶縁膜の形成膜質を向上できる。

また、例えば、前記第1の工程は、酸化剤ガスないし原料ガスを前記処理室に導入することによりなされ得る。

ここで、前記酸化剤ガスないし原料ガスは、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $(H_2 + O_2)$ 、 $H_2O_2$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$ 、 $SiH_4$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiCl_4$ 、TEOS、 $(SiH_2Cl_2 + NH_3)$ 、 $(SiCl_4 + NH_3)$ のいずれか一つ以上とすることを例示できる。

5 また、前記第2の工程は、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを所定の順序で繰り返すことによりなされ得る。

ここで、前記第2の工程の前記原料ガスは、 $Zr$ 、 $Si$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $Al$ 、 $Ti$ 、 $La$ のいずれか一つ以上を組成として有することを例示で  
10 きる。

例えば、前記第2の工程の前記原料ガスは、 $Zr(OCH_3)_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiCl_4$ 、TEOS、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Hf(N(C_2H_5)_2)_4$ のいずれか一つ以上であり、前記酸化剤は、 $H_2O$ 、 $(H_2 + O_2)$ 、 $H_2O_2$ 、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$   
15 のいずれかであることを例示できる。

上記の所定の順序は、例えば、原料ガスに2種のものを用意し、それらの処理室への導入を交互にすることができる。例えば、一方を $Zr(OCH_3)_4$ とし、他方をTEOSとすることを例示できる。この場合の酸化剤には $H_2O$ を例示できる。このような組合せで第2の膜として高誘電率の $ZrSiO_x$ の膜を形成できる。  
20

さらに、前記第2の工程が、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを所定の順序で繰り返す間に、前記処理室に酸素ラジカルを含む雰囲気を1回以上設定することにより膜中の残留物を除去する工程を  
25 加えてもよい。このような残留物除去により高誘電率の第2の絶縁膜の形成膜質を向上できる。

また、前記第2の工程は、原料ガスを前記処理室に導入することによりなされ得る。

ここで、前記第2の工程の原料ガスは、Ta(O-Et)<sub>5</sub>、Zr(O<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Ba(dpm)<sub>2</sub>、Sr(dpm)<sub>2</sub>、Ti(O-i-Pr)<sub>2</sub>(dpm)<sub>2</sub>のいずれかであることを例示できる。ここで、dpmは、金属錯体の配位子の一つをいい、dipivaloylmethanateのことである。また、(O-i-Pr)は、iso-propoxyのことであり配位子の一つである。

また、本発明に係るゲート絶縁体の成膜装置は、内部に処理室を形成する筐体壁と、前記筐体壁内の処理室に設けられ、前記筐体壁内に搬入された半導体基板を載置するためのサセプタと、前記サセプタに設けられ、前記載置された半導体基板を加熱する加熱体と、前記筐体壁内の処理室の気圧を減圧する減圧機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ラジカルを供給する少なくとも一つの酸素ラジカル発生機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に原料ガスを供給する原料ガス導入機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入機構とを有することを特徴とする。

これらの構成要件のうち酸素ラジカル発生機構は、請求項5に記載された要件のため必要となる。これにより第1の絶縁膜が形成され得る。また、原料ガス導入機構と酸化剤ガス導入機構とは、請求項14に記載された要件のため必要となる。これにより第2の絶縁膜が形成され得る。したがって、この装置によれば、高誘電率材料の膜形成プロセスを、バリヤとなる層形成を前処理として連続的に行うことができるので低負担で高誘電率材料のゲート形成が可能になる。

また、本発明に係るゲート絶縁体の成膜装置は、内部に処理室を形成

する筐体壁と、前記筐体壁内の処理室に設けられ、前記筐体壁内に搬入された半導体基板を載置するためのサセプタと、前記サセプタに設けられ、前記載置された半導体基板を加熱する加熱体と、前記筐体壁内の処理室の気圧を減圧する減圧機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ガスを供給する酸素ガス導入機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記導入された酸素ガスを酸素ラジカル化する少なくとも一つの紫外線照射機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に原料ガスを供給する原料ガス導入機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入機構とを有することを特徴とする。

これらの構成要件のうち酸素ガス導入機構と紫外線照射機構とは、請求項 6 に記載された要件のため必要となる。これにより第 1 の絶縁膜が形成され得る。また、原料ガス導入機構と酸化剤ガス導入機構とは、請求項 14 に記載された要件のため必要となる。これにより第 2 の絶縁膜が形成され得る。したがって、この装置によれば、高誘電率材料の膜形成プロセスを、バリヤとなる層形成を前処理として連続的に行うことができるでの低負担で高誘電率材料のゲート形成が可能になる。

ここで、好ましい例として、さらに、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ラジカルを供給する酸素ラジカル発生機構を有してもよい。これにより、第 2 の膜の形成膜質を向上すべく成膜の残留物を除去することができる。

また、好ましい例として、前記紫外線照射機構は、紫外線ランプと、前記筐体壁内の処理室と前記紫外線ランプの位置する空間とを隔てかつ前記紫外線ランプの発する紫外線を透過する窓部材と、前記紫外線ランプの存在する側とは前記窓部材をはさんで反対側に設けられ、前記窓部材を前記処理室と気密に分離可能なシャッターとを有する構成とするこ

とができる。これにより、第2の絶縁膜を形成するときにシャッターを閉じることができるので、窓部材に第2の絶縁膜が堆積するのを容易に防止でき装置のメンテナンス性を向上する。

また、好ましい例として、さらに、前記半導体基板が載置されたサセプタを回転するサセプタ回転機構を有してもよい。これにより、特に、  
5 第1の絶縁膜形成の面内均一性を向上できる。

また、以上述べた本発明に係るゲート絶縁体の成膜装置をクラスターツールの一部として持つことにより、高誘電率材料の膜形成プロセスを、  
バリヤとなる層形成を前処理として連続的に行うことができ低負担で高  
10 誘電率材料のゲート形成が可能なクラスターツールが実現できる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜装置を模式的に示す構成図である。

15 図2A、図2Bは、図1における紫外線照射機構19、20のシャッター23の構成をさらに詳細に説明するための図である。

図3は、図1におけるガス導入機構18の周囲をさらに詳細に説明するための図である。

20 図4は、本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜の方法を説明する流れ図である。

図5は、図4で言及したステップ52の一例を詳細に示す流れ図である。

図6は、図4で言及したステップ52に含まれる酸化膜形成の結果を示す図である。

25 図7は、図6に示された酸化膜の酸窒化膜化の結果を説明する図である。

図 8 は、図 7 に示された酸窒化膜の膜厚測定結果を示す図である。

図 9 は、図 4 で言及したステップ 5 3 の一例を詳細に示す流れ図である。

図 10 は、図 1 とは異なる本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜  
5 装置を模式的に示す構成図である。

図 11 は、図 10 における酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2 の具体例  
を示す模式的な正面（一部断面）図である。

図 12 は、本発明の実施形態に係るクラスターツールの概略構成の一  
例を示す平面図である。

10

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明では、別個に形成されたごく薄い第 1 の絶縁膜の上に高誘電率  
の第 2 の絶縁膜を形成する。したがって、高誘電率材料の膜形成プロセス  
をバリヤとなる層形成の後に行うので、基板に対して安定した高誘電  
率材料のゲート形成が可能になる。  
15

以下では、本発明の実施形態を図面を参照しながら説明する。

図 1 は、本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜装置を模式的に示  
す構成図であり、この成膜装置により本発明の実施形態に係るゲート絶  
縁体成膜方法を実施し得る。

20 同図に示すように、このゲート絶縁体成膜装置は、内部に処理室を構  
成する筐体壁 1 1、被処理体（半導体基板）1 2 を載置するサセプタ 1  
3、被処理体 1 2 を加熱するヒータ 1 4、サセプタを回転するモータ 1  
5、処理室内を所定の圧力に減圧または排気する減圧機構 1 6、処理室  
を気密に開閉可能で被処理体 1 2 の搬入・搬出を行うためのゲートバル  
25 ブ 1 7、処理室に所定のガスを供給するガス導入機構 1 8、処理室のガ  
スに紫外線を照射する紫外線照射機構 1 9、2 0 を有する。

紫外線照射機構 19、20 は、紫外線ランプ 21 と、紫外線ランプ 21 を処理室側と隔てる窓部材 22 と、窓部材 22 を処理室と気密に分離可能なシャッター 23 とを有する。

筐体壁 11 は、内部に気密な処理室を構成し、例えば、内壁に石英を  
5 用いて被処理体 12 への汚染源とならないように構成される。また、内  
壁に不要な膜が成長するのを抑制するため内壁を温度制御するようにし  
てもよい。

サセプタ 13 は、載置面が処理室の平面位置としてほぼ中央に位置す  
るよう処理室内に設けられ、処理室に搬入された被処理体 12 を処理  
10 のため処理面を上にして水平に載置するためのものである。

ヒータ 14 は、サセプタ 13 に設けられ、サセプタ 13 に載置された  
被処理体 12 を処理のため所定の温度に加熱するものである。

モータ 15 は、処理室内のサセプタ 13 とともにサセプタ 13 に載置  
された被処理体 12 を水平面内で回転するものである。被処理体 12 の  
15 回転により膜形成の面内均一性を向上することを意図する。また、モー  
タ 15 は、処理室内部と外部とのシール機能を有し処理室内部の気密を  
保つように処理室外部に設けられる。

減圧機構 16 は、処理室内部を減圧または排気するように処理室に接  
続して設けられる。

20 ゲートバルブ 17 は、被処理体 12 の主面が水平方向に向いた姿勢の  
まま搬入・搬出しやすいように筐体壁 11 の側面に設けられる。

ガス導入機構 18 は、筐体壁の 11 の側面に設けられ、複数のガスを  
導入可能である。このような筐体壁 11 の側面からのガス導入は、通常  
の CVD 処理で通常用いられる上方に設けられたシャワー ヘッド タイプ  
25 の導入方法とは異なる。

紫外線照射機構 19、20 は、筐体壁 11 の上壁であって被処理体 1

2の中心よりやや偏心した位置の上方に設けられ、処理室に導入される酸素ガスを酸素ラジカル化するためのものである。図示のような2つに限らず、処理室内部に発生させる酸素ラジカルが被処理体13により均一に作用するように3以上設けてもよい。

5 なお、サセプタ13の温度制御、モータ15の回転制御（停止／回転の制御も含む。）、減圧機構16による圧力制御などは、情報処理装置（図示せず）からの制御信号により行うようにしてもよい。

図2A、図2Bは、紫外線照射機構19、20のシャッター23の構成をさらに詳細に説明するための図であって、同図Aは、シャッター23の平面図であり、同図Bは、紫外線照射機構19、20におけるシャッター23部分のやや詳細な正面図である。

同図Aに示すように、シャッター23は、ほぼ円形で板状の板部材23aと、板部材23aのひとつの直径方向に突き出した軸部材23bとを有する。また、同図Bに示すように、シャッター23は、紫外線照射機構19、20の筒部材19aの内壁に嵌合することにより、シャッター閉の状態として筒部材19a内部の空間を上下に分離する。このとき、同図Bに示すように、シール材31、32が筒部材19aの内壁に設けられることにより上下の気密を保つ。

また、シャッター開の状態とするには、同図Bの破線で示すように、軸部材23bを軸としてシャッター23をほぼ90°回転する。

このようなシャッター23の機能により、紫外線を処理室内部のガスに照射する必要がない場合に、窓部材22を処理室内部の雰囲気と気密に隔てることが可能になる。窓部材22は、紫外線を透過するため材質として例えば石英を用いることができるが、シャッター23を閉めることにより窓部材22に予定しない膜形成がなされることを抑制できる。

図3は、ガス導入機構18の周囲をさらに詳細に説明するための図で

ある。同図に示すように、ガス導入機構 18 の内部には複数（例えば図示のように 4 つ）のガス導入管が配され、そのそれぞれは、マスフロー コントローラ 41、42、43、44 を有する。マスフロー コントローラ 41～44 の上流側には、ガス供給源 45、46、47、48 がそれ 5 ぞれ配される。

ガス供給源 45～48 には、所定のガスが貯留され、また、所定の温 度に制御されるようにしてもよい。マスフロー コントローラ 41～44 は、所定の量のガスをガス供給源 45～48 から処理室内部に供給する よう動作する。このような温度制御、流量制御は、情報処理装置（図示 10 せず）からの制御信号により行うことにもよい。

次に、以上説明したゲート絶縁体成膜装置を用いた成膜方法について、すでに説明した図 1 とともに図 4 ないし図 9 を用いて説明する。

図 4 は、本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜の方法を説明する流れ図である。この成膜方法は、同一の処理室においてごく薄く下地と 15 なる第 1 の膜とその上層に位置する高誘電率の第 2 の膜とを連続的に形成するものである。

すなわち、図 4 に示すように、まず、被処理体 12 を筐体壁 11 内の 処理室に搬入し（ステップ 51）、処理室に所定の条件を設定して第 1 20 の膜を形成する（ステップ 52）。第 1 の膜が形成されたら、処理室の 条件を別の所定のものに設定し直して第 2 の膜を形成する（ステップ 53）。このようにして、第 1 の膜、第 2 の膜が形成されたら処理室から 被処理体 12 を搬出する（ステップ 54）。

図 5 は、上記で言及したステップ 52 の一例を詳細に示す流れ図である。すなわち、被処理体（ウエハ）12 をサセプタ 13 のヒータ 14 に 25 より所定の温度になるよう加熱し、処理室を減圧機構 16 により所定の 圧力に設定し、ガス導入機構 18 を動作させて所定の雰囲気になるよう

ガスを導入する（ステップ 6 1）。

ここで、例えば、温度は、400～500°C程度、圧力は、133～1330 Pa (1～10 Torr) 程度とし、酸素ガスを0.1～1.0 リットル/min程度の流量で導入することができる。

5 次に、シャッター 23 の状態を開として、モータ 15 により被処理体 12 を回転させながら、所定時間、紫外線照射機構 19、20 により処理室に導入されたガスに紫外線を照射する（ステップ 6 2）。

ここで、例えば、紫外線は波長 172 nm のものを用い、その出力エネルギー密度を 10～50 W/cm<sup>2</sup> 程度にして、5 分程度照射すること 10 ができる。

このような処理により、Si の半導体基板（被処理体 12）の処理面上に SiO<sub>2</sub> 膜をごく薄く（例えば、0.6～0.8 nm 程度に）形成することができる。

15 このように膜厚を制御しつつごく薄い下地層たる SiO<sub>2</sub> 膜のような比較的低誘電率の膜を、上層の高誘電率膜とのバリアとして形成することが本実施形態の一つの特徴である。

このようなバリア層により、高誘電率膜が半導体基板と混じり合い膜質劣化を起こすのを防止する。また、膜厚を制御された上でごく薄く形成できるので、下地層自体は低誘電率とは言え、下地と上層との膜全体 20 としての高誘電率性を損じるまでの影響をもたらさない。したがって、上層の高誘電率材料の特性を生かしたゲート絶縁膜を形成できる。

図 6 は、紫外線照射エネルギーを変化させたときの、形成される SiO<sub>2</sub> 膜の厚さの依存性を測定した結果を示す図である。処理条件として、温度を 450 °C、圧力を 665 Pa (5 Torr) として、酸素ガスを 25 1 リットル/min 程度の流量で導入し、5 分の処理を行ったものである。横軸の紫外線照射エネルギー 100 % が 50 W/cm<sup>2</sup> の照射エネル

ギに対応する。膜厚は、XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) を用いて光電子脱出深さ換算により求めている。

図6に示されるように、ごく薄いSiO<sub>2</sub>膜が紫外線照射エネルギーによって膜厚制御性よく形成されている。この例では、紫外線照射エネルギーの強弱により形成膜厚の制御性が確保されることを示しているが、圧力や処理時間を変えることによっても膜厚を制御することが可能である。

図5に示した処理は、上記のような酸化膜のみではなく、形成された酸化膜をさらに酸窒化膜に改質する処理を加えてもよい。酸化膜を酸窒化膜に改質する例について図7、図8を参照して説明する。

例えば酸化膜を上記のようにして例えば0.7 nm程度に形成し、その後、ラジカル化された窒素を処理室に導入する。処理条件は、温度を450°C程度、圧力を1.33~3990 Pa (0.01~30 Torr) 程度とし、窒素を1~300 sccm (sccmは、標準時換算での立方センチメートル毎分) 程度、Arを0.1~2 リットル/min程度の流量で導入することができる。窒素のラジカル化は、例えば処理室とは異なる場所において窒素ガスにマイクロ波を照射して行う。なお、このような窒素のラジカル化を行うマイクロ波の照射場所は図1ないし図3には図示されないが、ガス供給源45(46、47、48)とマスフローコントローラ41(42、43、44)との間に設けることができる。

図7は、処理時間をえたときの形成膜中の窒素濃度変化を測定した一例である。処理条件は、温度を450°C、圧力を133 Pa (1 Torr) とし、窒素ラジカルを5 sccm、Arを0.71 リットル/minの流量で処理室に導入したときである。図7に示すように、目標とする膜中の窒素濃度を、改質膜として十分機能し得る例えば7%程度に

するには200秒弱の処理を行えばよい。なお、膜中の窒素濃度の制御は、処理時間の増減の他に、窒素ラジカルの導入濃度や処理圧力の増減によっても行うことが可能である。

図8は、図7に示された例により形成された改質膜の膜厚を測定したものである（横軸が、図7において測定された窒素濃度であり、縦軸がここで測定された膜厚である。）。膜厚は、XPSを用いて求めている。上記のように例えば膜中の窒素濃度を7%とすると、膜厚は1.2nmになり、すなわち、改質処理に伴い膜厚が増加するがそれでも依然ごく薄いバリア層が形成されることが示されている。

10 図9は、上記図4で言及したステップ53の一例を詳細に示す流れ図である。すなわち、まずウエハ（被処理体12）をヒータ14により所定の温度に設定し、処理室を減圧機構16により所定の圧力に設定する（ステップ71）。このとき、紫外線照射機構19、20のシャッター23を閉じる（同）。

15 ここで、例えば、温度を250～300°C程度、圧力を13～133Pa（0.1～1Torr）程度とすることができる。

次に、ガス導入機構18を動作させてステップ72に示すような所定順序の処理を行う。この処理は、原料ガスを処理室内に流し、これを被処理体12の表面に吸着させ、吸着させた原料ガスの分子レベルの不要部分を酸化剤により気体化し除去するという手順を繰り返すことにより、徐々に高精度に膜を成長させていくものであり、ALD (atomic layer deposition) と呼ばれる手法である。この手法によれば、被処理体12の表面への原料ガスの吸着は、分子レベルで薄くかつ一様に行われる所以、処理室へのガス導入は、図1に示すように筐体壁11の側面からとしても問題にはならない。

図9に示すフローにおいては、原料ガスとして2種のものを交互に用

い、かつそれらを酸化する酸化剤ガス導入を1回の原料ガス導入ごとに行ない、さらに、原料ガス導入および酸化剤ガス導入に先だって前段階のガスのバージを行う。バージするのは、被処理体12の表面での吸着または酸化という反応がガス導入によりなされればもはやその雰囲気は  
5 必要ないからである。

そこで、ステップ72では、まず、第1の原料ガスを、ガス導入機構18を動作させて処理室内に流す（ステップ73）。これにより、分子レベルで被処理体12の表面上（より詳しくいうと下地層たる第1の膜上）に第1の原料ガスが吸着する。

10 次に、減圧機構16を動作させて処理室から排気しつつガス導入機構18を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、第1の原料ガスをバージする（ステップ74）。

次に、減圧機構16を動作させて処理室から排気しつつ処理室にガス導入機構18を動作させて酸化剤ガスを処理室に流す（ステップ75）。

15 これにより、被処理体12の表面に吸着した第1の原料ガスの分子レベルにおける不要部分を気体化し除去する。

次に、減圧機構16を動作させて処理室から排気しつつガス導入機構18を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、酸化剤ガスをバージする（ステップ76）。

20 次に、第2の原料ガスをガス導入機構18を動作させて処理室内に流す（ステップ77）。これにより、分子レベルで被処理体12の表面上に第2の原料ガスが吸着する。

次に、減圧機構16を動作させて処理室から排気しつつガス導入機構18を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、第2の原料ガスを  
25 バージする（ステップ78）。

次に、減圧機構16を動作させて処理室から排気しつつ処理室にガス

導入機構 1 8 を動作させて酸化剤ガスを処理室に流す（ステップ 7 9）。これにより、被処理体 1 2 の表面に吸着した第 2 の原料ガスの分子レベルにおける不要部分を気体化し除去する。

次に、減圧機構 1 6 を動作させて処理室から排気しあつガス導入機構 5 1 8 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、酸化剤ガスをバージする（ステップ 8 0）。

以上のように、2種の原料ガスを、交互に被処理体 1 2 表面に吸着させかつ分子レベルでの不要部分を除去するという手順により、被処理体 1 2 の表面に形成される膜の成分は、それぞれの原料ガスに含まれる金属ないし半導体の原子がいずれも含まれる化合物とすることができます。 10

高誘電率の化合物にはこのような2種以上の金属ないし半導体の原子が含まれるものがあり、このような材質の膜であっても A L D によれば、上記のようにして比較的簡単に高精度かつ均一性高く形成することができる。

15 なお、ステップ 7 3 からステップ 8 0 までは、所定の第 2 の膜の膜厚が形成されるまで繰り返される。このようにして高誘電率たる第 2 の膜を形成することにより、高誘電率材料の膜形成プロセスをバリヤとなる層形成たる前処理に連続して行うので、低負担で高誘電率材料のゲート形成が可能になる。

20 具体的な例でいうと、例えば、第 1 の原料ガスとして Z r ( O C ( C H )<sub>3</sub> )<sub>4</sub> を、第 2 の原料ガスとして T E O S を、酸化剤ガスとして H<sub>2</sub>O をそれぞれ挙げることができる。これにより形成される第 2 の膜（高誘電率膜）は、Z r S i O<sub>x</sub> である。

25 Z r ( O C ( C H )<sub>3</sub> )<sub>4</sub> を流す条件、T E O S を流す条件、酸化剤ガスを流す条件は、それぞれ上記のように温度を 2 5 0 ~ 3 0 0 °C 程度、圧力を 1 3 ~ 1 3 3 P a ( 0 . 1 ~ 1 T o r r ) 程度とすることができます。

る。その場合、流量は、それぞれ、0.1～10 sccm程度、流す時間は数秒から数十秒とすることができます。

また、バージガスには、例えばArを用いることができ、その場合の温度、圧力も上記と同程度に設定することができる。流量、時間は、それそれぞれ0.1～10リットル/min、数秒～数十秒とすることができます。

実験によればこれらの条件によりステップ73からステップ80を20回程度繰り返すことにより例えばZrSiO<sub>x</sub>の膜を3～4nm程度の厚さで形成することができる。

なお、原料ガスは、1種のもののみ使用して高誘電率膜を形成することもできる。また、この場合を含めて、酸化剤は、原料ガス、形成膜質を考慮して適宜選択することができる。図9に示したフローに代えて用いることができる、原料ガスを1種とする場合の手順例を述べる。

例えば、高誘電率膜としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を形成する場合には、まず、原料ガスとしてAl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を用意し、適当な容器で温度20°C～50°C、例えば25°C程度でArガスとのバーリングを行う。Arガスは数10～100 sccmで容器に導入する。バーリングされた原料ガスはガス導入機構18により処理室に1秒程度流される。なお、上記容器は、図1ないし図3には示されていないが、ガス供給源45(46、47、48)とマスフローコントローラ41(42、43、44)との間に設けることができる。

次に、減圧機構16を動作させて処理室から排気しあつガス導入機構18を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、原料ガスをバージする。

次に、減圧機構16を動作させて処理室から排気しあつ処理室にガス導入機構18を動作させて酸化剤ガスを処理室に流す。これにより、被

処理体 1 2 の表面に吸着した原料ガスの分子レベルにおける不要部分を気体化し除去する。そして、減圧機構 1 6 を動作させて処理室から排気しつつガス導入機構 1 8 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、酸化剤ガスをバージする。

5 以上のような、1種類の原料ガス A 1 ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>を被処理体 1 2 表面に吸着させ、酸化剤により分子レベルでの不要部分を除去するという手順を交互に繰り返すことにより、被処理体 1 2 の表面（下地層の上）に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高誘電率膜を原子層で制御された膜厚で形成することができる。

10 なお、この場合の処理条件は、例えば、被処理体 1 2 の温度を 30 0 °C～350 °Cとし、酸化剤には水蒸気を用い数 10～100 sccm 程度で処理室に流すようにすることができる。また、処理室に原料ガスおよび酸化剤ガスそれを流すときに、それらを被処理体 1 2 を介して互いに反対側から流すようにすることもできる。この場合には、図 1  
15 に示す装置において、筐体壁 1 1 に備えられるガス導入機構 1 8 を、筐体壁 1 1 の対向する側面に 1 つずつ設けるようとする。ゲートバルブ 1 7 は、ガス導入機構 1 8 の備えられる位置を避けて筐体壁 1 1 に設ける。  
原料ガスを 1 種のみ使用して高誘電率膜を形成するもう一つの例として、 $\text{HfO}_2$  膜を形成する場合を述べる。この場合、原料ガスとして  $\text{Hf}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$  を用意し、適当な容器で温度 80 °C～120 °C、  
20 例えば 100 °C 程度で Ar ガスとのバーリングを行う。Ar ガスは数 1 0～100 sccm で容器に導入する。バーリングされた原料ガスはガス導入機構 1 8 により処理室に 1 秒程度流される。

次に、減圧機構 1 6 を動作させて処理室から排気しつつガス導入機構  
25 1 8 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、原料ガスをバージする。

次に、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気しつつ処理室にガス導入機構 18 を動作させて酸化剤ガスを処理室に流す。これにより、被処理体 12 の表面に吸着した原料ガスの分子レベルにおける不要部分を気体化し除去する。そして、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気  
5 しつつガス導入機構 18 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、酸化剤ガスをバージする。

以上のような、1種類の原料ガス  $Hf(N(C_2H_5)_2)_4$  を被処理体 12 表面に吸着させ、酸化剤により分子レベルでの不要部分を除去するという手順を交互に繰り返すことにより、被処理体 12 の表面（下地層の上に）に  $HfO_2$  の高誘電率膜を原子層で制御された膜厚で形成することができる。  
10

なお、この場合の処理条件は、例えば、被処理体 12 の温度を 300 °C～350 °C とし、酸化剤には水蒸気を用い数 10～100 sccm 程度で処理室に流すようにすることができる。

15 なお、図 9 のステップ 72 について言及を加えると、ステップ 73 ないし 80 を行う間のいずれかのタイミングにおいて形成膜質を改善するための工程を加えることもできる。すなわち、ALD により形成される膜中には、本来あれば気体化して除去すべき成分が残留することが考えられる。そこで、処理室内の雰囲気を酸素ラジカルが含まれるように 20 設定する工程を加える。これにより、膜中の残留物を取り去り形成膜質を向上できる。

これを、図 1 に示したゲート絶縁体成膜装置で行うためには、ガス導入機構 18 から酸素ガスを導入し、紫外線照射機構 19、20 を動作させて酸素ラジカルを発生させればよい。

25 なお、図 1 に示したゲート絶縁体成膜装置で高誘電率たる第 2 の膜の形成を CVD で行うこともできる。例えば、 $ZrO_2$  や  $Ta_2O_5$  の膜形

成であれば、ガス導入機構 18 から原料ガス、酸素ガス、キャリアガスを導入し、また、被処理体 12 の処理面の処理均一性を向上するためモータ 15 によりサセプタ 13 を回転する。また、B S T の膜形成であれば、原料ガスを Ba (d p m)<sub>2</sub>、Sr (d p m)<sub>2</sub>、Ti (O-i-Pr)<sub>2</sub> (d p m)<sub>2</sub> の 3 種として同様に行うことができる。

温度は 350 ~ 600 °C、圧力は 13 ~ 数 100 Pa (0.1 ~ 数 Torr)、原料ガス流量を 1 ~ 10 mg/min とし、酸素ガス、キャリアガスの流量を 100 ~ 数 1000 sccm とする。

これにより、同一の処理室において第 1 の膜形成に続いて連続的に CVD を用いて高誘電率の第 2 の膜を形成することができる。

なお、図 1 に示したゲート絶縁体成膜装置によれば、下地層たる第 1 の膜について ALD または CVD により形成することも可能である。すなわち、ALD であれば、ガス導入機構 18 から、原料ガス、酸化剤ガス、バージガスを所定手順で導入し、CVD であれば、ガス導入機構 18 から原料ガス、酸化剤ガス、キャリアガスを導入する。

この場合、ALD の原料ガスには、SiCl<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、TEOSなどを用いることができ、その酸化剤は、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>などを用いることができる。

また、CVD の酸化剤ガスには、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、(H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>などを用いることができ、原料ガスには、SiH<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、TEOS、(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub>)、(SiCl<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub>)などを用いることができる。

ALD、CVD いずれの場合も、第 1 の膜には SiO<sub>2</sub> の他、SiO N、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を選択することができる。

また、ALD であれば、形成膜質を改善するための工程を加えることもできる。すなわち、ALD により形成される膜中の、本来であれば気

体化して除去すべき成分の除去である。このため、処理室内の雰囲気を酸素ラジカルが含まれるように設定する工程を加える。これを図1に示したゲート絶縁体成膜装置で行うためには、ガス導入機構18から酸素ガスを導入し、紫外線照射機構19、20を動作させて酸素ラジカルを5発生させればよい。

また、ALD、CVDを用いず、半導体基板を直接酸化剤ガスにより酸化し下地層たる第1の膜を形成するようにすることもできる。この場合、酸化剤ガスにはO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、(H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>などを用いることができる。

10 次に、図1とは異なる本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜装置について図10を参照して説明する。図10は、本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜装置を模式的に示す構成図であり、すでに説明した構成要素には同一番号を付しその構成・動作説明を省略する。

15 図10のゲート絶縁体成膜装置においては、紫外線照射機構19、20に代えて酸素ラジカル発生機構91、92が筐体壁11に接続して設けられる。酸素ラジカル発生機構91、92は、筐体壁11の上面であって偏心した位置に設けられ、モータ15による被処理体12の回転とあいまって、被処理体12への処理の面内均一性を向上すべく動作する。このため、図示のような2つに限らず、3以上設けててもよい。

20 このゲート絶縁体成膜装置を用いる本発明に係るゲート絶縁体成膜方法も、図4に示した流れ図により実施される。このうち、ステップ52については、図5に示したような酸素ガスに紫外線を照射する方法ではなく、酸素ラジカルを、直接、酸素ラジカル発生機構91、92から供給する。

25 また、酸素ラジカル発生機構91、92は、図9で説明したステップ72において、ステップ73ないし80を行う間のいずれかのタイミン

グにおいて形成膜質を改善するため動作させることもできる。これは、前述のように、A L Dにより形成される膜中には、本来であれば気体化して除去すべき成分が残留することが考えられる。そこで、処理室内の雰囲気を酸素ラジカルが含まれるように設定する工程を加えるものである。

なお、酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2に加えて紫外線照射機構 1 9、2 0をも具備し、第1の工程（ステップ 5 2）は、紫外線照射機構 1 9、2 0を用い、第2の工程（ステップ 5 3）における膜質の向上のために酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2を用いるというように使い分けるよう<sup>10</sup>にすることができる。

図11は、酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2の具体例を示す模式的な正面断面図である。

同図に示すように、この酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2は、マイクロ波をマイクロ波アンテナ 1 0 5から放射し、酸素導入口 1 0 6、1 0 7から導入される酸素をプラズマ化し酸素ラジカルを発生させるものである。

プラズマを発生させる空間 1 0 3は、側面を例えばステンレス鋼 1 0 1で覆われ、下面是、例えば石英製のシャワーへッド 1 0 2を介して、被処理体 1 2の処理室と接続される。また、プラズマを発生させる空間 20 1 0 3の上面は、酸素ガスが供給されるシャワーへッド 1 0 4が配置される。さらに、発生させるプラズマの密度を向上し効率的に酸素ラジカルを生成するため、空間 1 0 3を形成するステンレス鋼 1 0 1の取り囲んで環体状の磁石 1 0 8が設けられ、空間 1 0 3に磁場を形成する。

マイクロ波は、例えば、周波数 2.45 G H z、出力 1 0 0～1 0 0 25 0 Wのものを用いることができる。

この酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2を用いて、下地層たる第1の膜

を形成する条件としては、例えば、温度を600～800°C、圧力を数100Pa（数Torr）とし、酸素ガスの流量を0.01～5リットル/min、その時間を数分とすることができる。

次に、本発明に係るクラスターツールについて図12を参照して説明  
5 する。

図12は、本発明に係るクラスターツールの概略構成の一例を示す平面図である。このクラスターツールは、処理対象としての被処理体に対して成膜処理、アニール処理、自然酸化膜除去処理等の各種の処理を行う。

処理システム1には、上記各種処理を行う処理チャンバ112～11  
10 5および真空引き可能な移載室111が設けられ、処理チャンバ112  
～115および移載室111は、ゲートバルブ118～121を介して  
連結されている。

ロードロック室116、117は、ゲートバルブ122、123を介して移載室111と連結されるとともに、ゲートバルブ124、125  
15 を介して外部との間で被処理体の搬入・搬出ができる。

処理チャンバ112～115には、被処理体を載置するサセプタがそれ  
ぞれ設けられ、被処理体に対して成膜処理、アニール処理、自然酸化  
膜除去処理等の各種の処理を行う。

移載室111内には、屈伸及び旋回自在に構成された移載アーム12  
20 6が設けられ、移載アーム126は、各処理チャンバ112～115の間  
およびこれらとロードロック室116、117との間で被処理体の受け渡しを行  
う。

ロードロック室116、117には、ウエハ載置台および図示しない  
25 真空ポンプが設けられ、移載アーム126がウエハ載置台に載置された  
被処理体を処理チャンバ112～115に搬送することにより、大気中に開放することなく、被処理体の受け渡しを行うことができる。

このクラスターツールでは、ロードロック室 116、117、移載室 111 および処理チャンバ 112～115 がそれぞれ独立して真空引き可能になっており、ロードロック室 116、117、移載室 111、処理チャンバ 112～115 の順に真空度を高めることができる。そして、

5 外部から被処理体を処理チャンバ 112～115 に搬入する場合、まず、被処理体をロードロック室 116 か 117 に搬入する。次に、ロードロック室 116、117 に搬入された被処理体を移載アーム 126 により移載室 111 に搬入し、移載室 111 に搬入された被処理体を移載アーム 126 により処理チャンバ 112～115 に搬入する。

10 これにより、被処理体を処理チャンバ 112～115 に出し入れする際ににおいても、処理チャンバ 112～115 内が大気にさらされることを防止することが可能となり、処理チャンバ 112～115 内が大気により汚染されたり、大気中のパーティクルが処理チャンバ 112～115 内に侵入したりすることを防止することが可能となることから、高精度

15 度のプロセス処理を実現することが可能となる。

また、処理チャンバ 112 から処理チャンバ 113 へ被処理体を移動する場合、処理チャンバ 113 から処理チャンバ 114 へ被処理体を移動する場合なども、同様に、被処理体への大気による汚染が防止される。

すなわち、前述した本発明の実施形態に係るゲート絶縁体の成膜装置

20 をこのようなクラスターツールのいずれかの処理チャンバとして持つことにより、高誘電率材料の膜形成プロセスをバリヤとなる層形成たる前処理に連続して行うことができ、低負担で高誘電率材料のゲート形成が可能なクラスターツールが実現できる。

25 産業上の利用可能性

本発明に係るゲート絶縁体の成膜方法は、半導体製造産業において使

用することが可能である。本発明に係るゲート絶縁体の成膜装置およびクラスターツールは、半導体製造装置の製造産業において製造可能であり、また半導体製造産業において使用可能である。したがって、いずれも産業上の利用可能性を有する。

## 請　求　の　範　囲

1. 半導体基板の面上に、第1の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第1の絶縁膜を形成する第1の工程と、  
5 前記形成された第1の絶縁膜上に、前記第1の比誘電率より大きな第2の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第2の絶縁膜を前記第1の絶縁膜の膜厚より厚く形成する第2の工程と  
を有することを特徴とするゲート絶縁体の成膜方法。
2. 前記第1の工程と前記第2の工程とは同一の処理室でなされること  
10 を特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。
3. 前記第1の絶縁膜は、SiO<sub>2</sub>、SiON、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のいずれかを本質的な成分とする膜であることを特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。
4. 前記第2の絶縁膜は、ZrSiO<sub>x</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfSiO<sub>x</sub>、H  
15 fO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrTiO<sub>4</sub>、BST、STO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>のいずれかを本質的な成分とする膜であることを特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。
5. 前記第1の工程は、酸素ラジカルを含む雰囲気中でなされること  
20 を特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。
6. 前記酸素ラジカルは、酸素ガスに紫外線を照射して発生されたものであることを特徴とする請求項5記載のゲート絶縁体の成膜方法。
7. 前記酸素ラジカルは、酸素ガスに高周波電気エネルギーを供給することにより発生されたものであることを特徴とする請求項5記載のゲート絶縁体の成膜方法。
- 25 8. 前記第1の工程は、SiO<sub>2</sub>膜を形成する工程と、前記形成されたSiO<sub>2</sub>膜を酸窒化膜に改質する工程とを具備することを特徴とする請

求項 1 記載のゲート絶縁体の成膜方法。

9. 前記第 1 の工程は、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを交互に繰り返すことを特徴とする請求項 1 記載のゲート絶縁体の成膜方法。  
5

10. 前記原料ガスは、SiCl4、SiH2Cl2、TEOS のいずれかであり、前記酸化剤は、H2O、H2+O2、H2O2、O2、O3、NO、N2O、NO2 のいずれかであることを特徴とする請求項 9 記載のゲート絶縁膜の成膜方法。

10 11. 前記第 1 の工程が、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを交互に 1 回以上繰り返す間に、前記処理室に酸素ラジカルを含む雰囲気を 1 回以上設定することにより膜中の残留物を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 9 記載のゲート絶縁膜の成膜方法。

15 12. 前記第 1 の工程は、酸化剤ガスないし原料ガスを前記処理室に導入することによりなされることを特徴とする請求項 1 記載のゲート絶縁体の成膜方法。

13. 前記酸化剤ガスないし原料ガスは、O2、O3、H2O、(H2+O2)、H2O2、NO、N2O、NO2、SiH4、SiH2Cl2、SiCl4、TEOS、(SiH2Cl2+NH3)、(SiCl4+NH3) のいずれか一つ以上であることを特徴とする請求項 12 記載のゲート絶縁膜の成膜方法。  
20

14. 前記第 2 の工程は、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを所定の順序で繰り返すことを特徴とする請求項 1 記載のゲート絶縁体の成膜方法。  
25

15. 前記第2の工程の前記原料ガスは、Zr、Si、Hf、Ta、Al、Ti、Laのいずれか一つ以上を組成として有することを特徴とする請求項14記載のゲート絶縁体の成膜方法。

16. 前記第2の工程の前記原料ガスは、Zr(O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、  
5 SiH<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、TEOS、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Hf(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>のいずれか一つ以上であり、前記酸化剤は、H<sub>2</sub>O、(H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>のいずれかであることを特徴とする請求項14記載のゲート絶縁体の成膜方法。

17. 前記第2の工程が、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定し  
10 なされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを所定の順序で繰り返す間に、前記処理室に酸素ラジカルを含む雰囲気を1回以上設定することにより膜中の残留物を除去する工程を含むことを特徴とする請求項14記載のゲート絶縁膜の成膜方法。

18. 前記第2の工程は、原料ガスを前記処理室に導入することにより  
15 なされることを特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。

19. 前記第2の工程の原料ガスは、Ta(O-Et)<sub>5</sub>、Zr(O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Ba(dpm)<sub>2</sub>、Sr(dpm)<sub>2</sub>、Ti(O-i-Pr)<sub>2</sub>(dpm)<sub>2</sub>のいずれかであることを特徴とする請求項18記載のゲート絶縁体の成膜方法。

20. 内部に処理室を形成する筐体壁と、  
前記筐体壁内の処理室に設けられ、前記筐体壁内に搬入された半導体基板を載置するためのサセプタと、  
前記サセプタに設けられ、前記載置された半導体基板を加熱する加熱体と、  
25 前記筐体壁内の処理室の気圧を減圧する減圧機構と、  
前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ラジカ

ルを供給する少なくとも一つの酸素ラジカル発生機構と、  
前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に原料ガスを  
供給する原料ガス導入機構と、  
前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸化剤ガス  
5 を供給する酸化剤ガス導入機構と  
を有することを特徴とするゲート絶縁体の成膜装置。

21. 内部に処理室を形成する筐体壁と、  
前記筐体壁内の処理室に設けられ、前記筐体壁内に搬入された半導体  
基板を載置するためのサセプタと、  
10 前記サセプタに設けられ、前記載置された半導体基板を加熱する加熱  
体と、  
前記筐体壁内の処理室の気圧を減圧する減圧機構と、  
前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ガスを  
供給する酸素ガス導入機構と、  
15 前記筐体壁に接続して設けられ、前記導入された酸素ガスを酸素ラジ  
カル化する少なくとも一つの紫外線照射機構と、  
前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に原料ガスを  
供給する原料ガス導入機構と、  
前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸化剤ガス  
20 を供給する酸化剤ガス導入機構と  
を有することを特徴とするゲート絶縁体の成膜装置。

22. 前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ラ  
ジカルを供給する酸素ラジカル発生機構をさらに有することを特徴とす  
る請求項21記載のゲート絶縁体の成膜装置。

25 23. 前記紫外線照射機構は、  
紫外線ランプと、

前記筐体壁内の処理室と前記紫外線ランプの位置する空間とを隔てかつ前記紫外線ランプの発する紫外線を透過する窓部材と、

前記紫外線ランプの存在する側とは前記窓部材をはさんで反対側に設けられ、前記窓部材を前記処理室と気密に分離可能なシャッターと

5 を有することを特徴とする請求項 2 1 記載のゲート絶縁体の成膜装置。

2 4 . 前記半導体基板が載置されたサセプタを回転するサセプタ回転機構をさらに有することを特徴とする請求項 2 0 記載のゲート絶縁体の成膜装置。

2 5 . 請求項 2 0 記載のゲート絶縁体の成膜装置と、

10 前記ゲート絶縁体の成膜装置が有する筐体壁とは異なる筐体壁によりその内部に第 2 の処理室を形成し、前記第 2 の処理室に搬入された半導体基板をアニールするアニール処理装置と、

15 前記ゲート絶縁体の成膜装置が有する筐体壁内部の処理室から前記アニール装置の前記第 2 の処理室に、前記ゲート絶縁体の成膜装置での処理を終えた半導体基板を酸化雰囲気中にさらすことなく搬送する搬送機構と

を有することを特徴とするクラスターツール。

2 6 . 請求項 2 5 記載のクラスターツールにおいて、

20 前記ゲート絶縁体の成膜装置および前記アニール処理装置それそれが有する筐体壁とは異なる筐体壁によりその内部に第 3 の処理室を形成し、前記第 3 の処理室に搬入された半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜を除去する自然酸化膜除去処理装置をさらに有し、

25 前記搬送機構は、さらに、前記第 3 の処理室から前記ゲート絶縁体の成膜装置が有する筐体壁内部の処理室に、前記自然酸化膜除去装置での処理を終えた半導体基板を酸化雰囲気中にさらすことなく搬送することを特徴とする請求項 2 5 記載のクラスターツール。

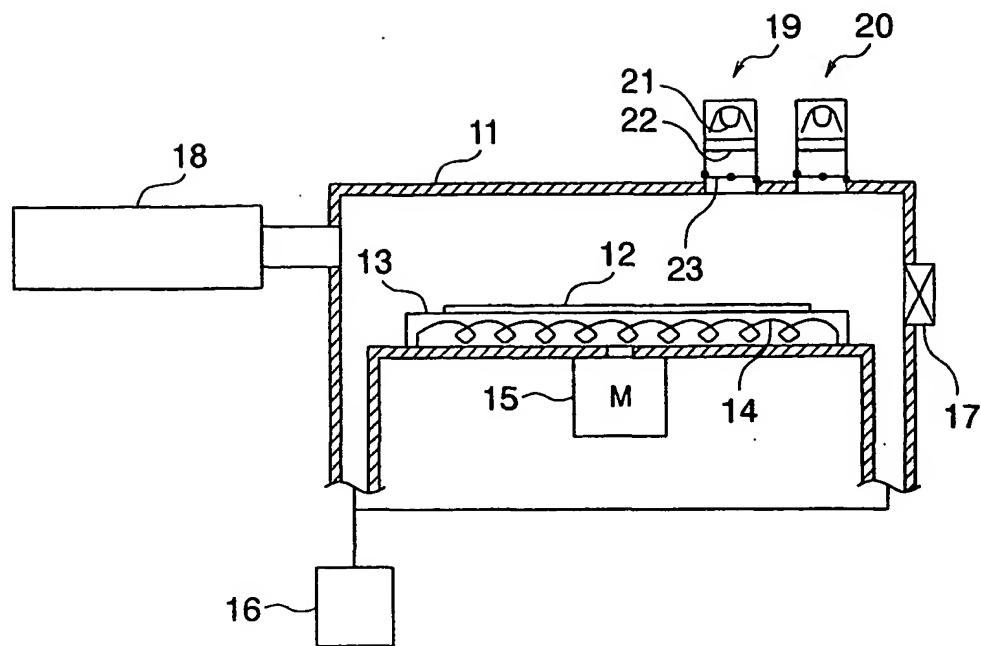


FIG. 1

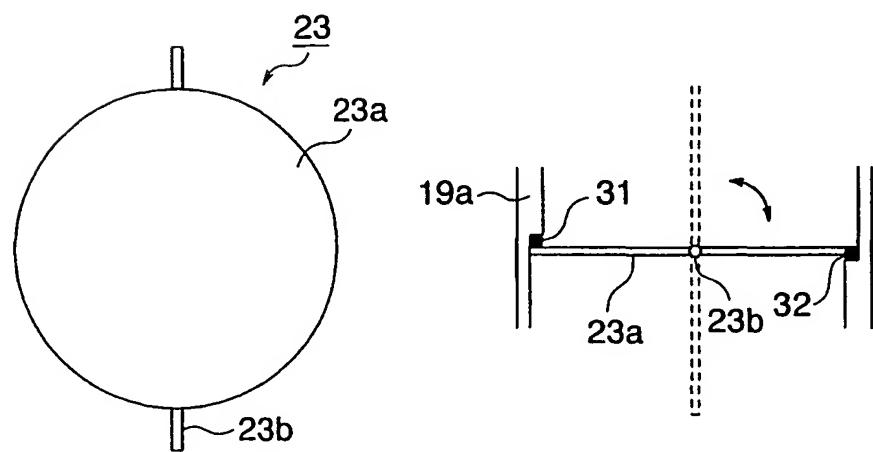


FIG. 2A

FIG. 2B

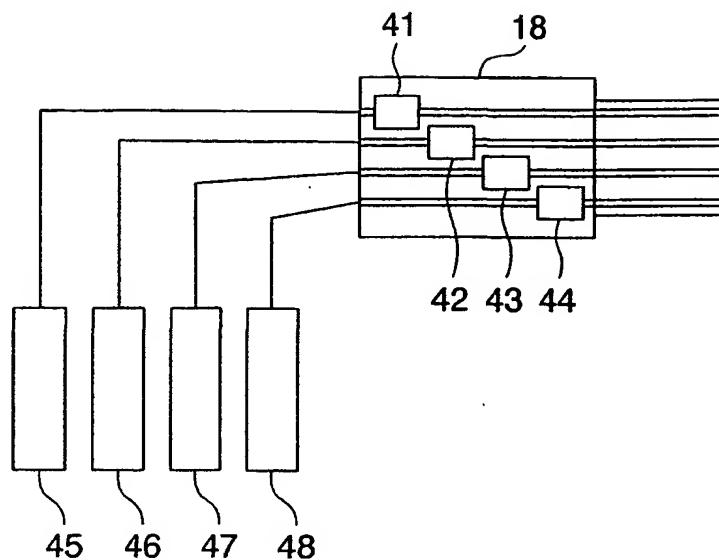


FIG. 3

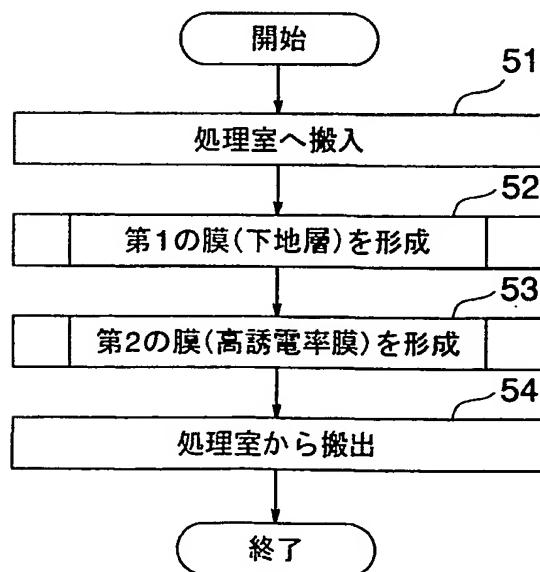
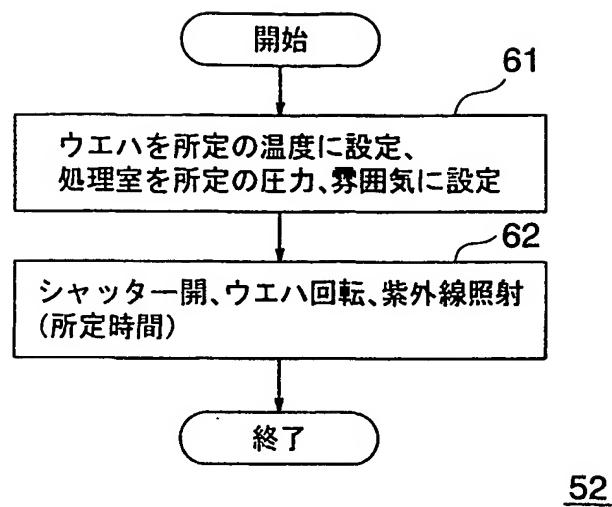


FIG. 4



52

FIG. 5

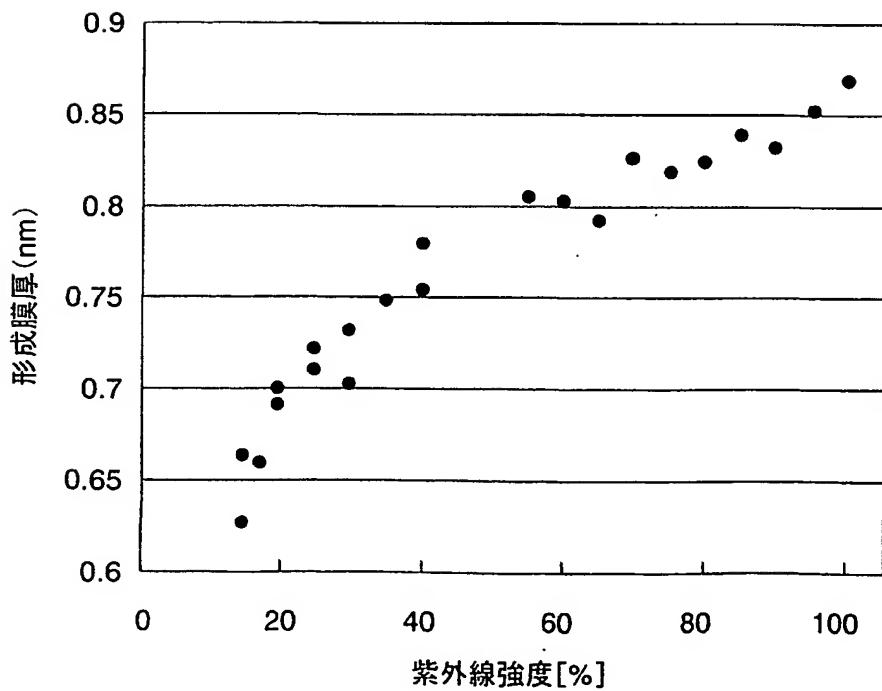


FIG. 6

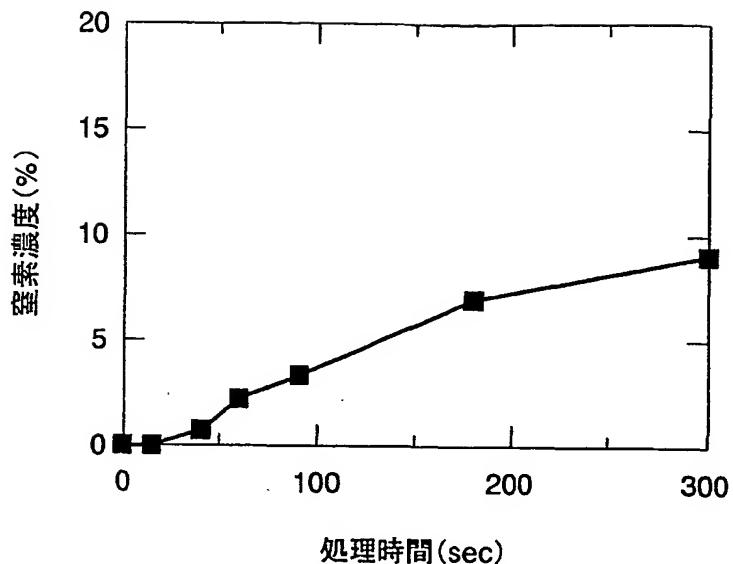


FIG. 7

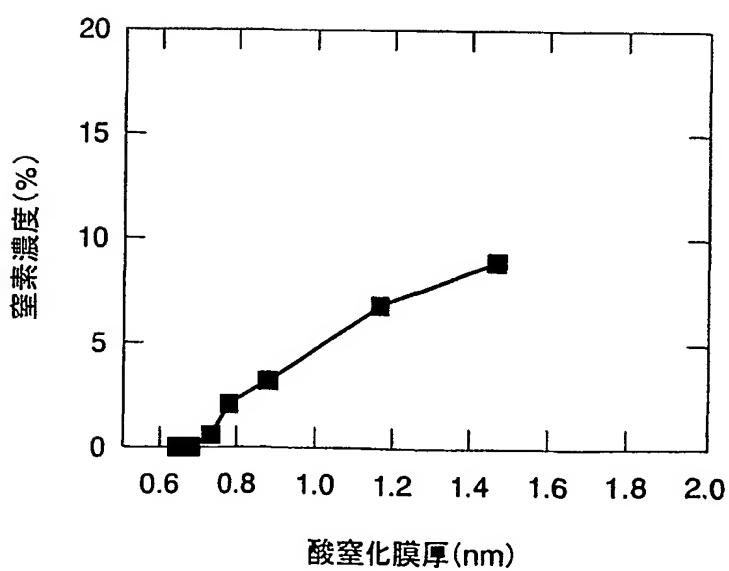
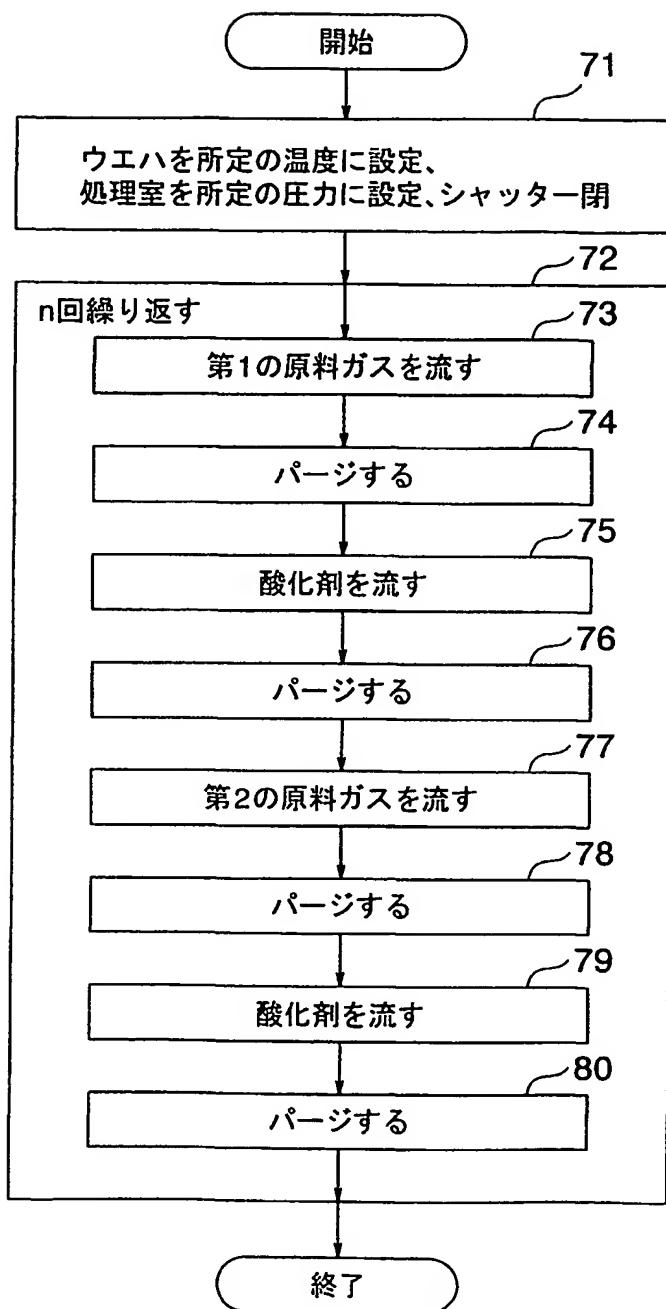


FIG. 8



53

FIG. 9

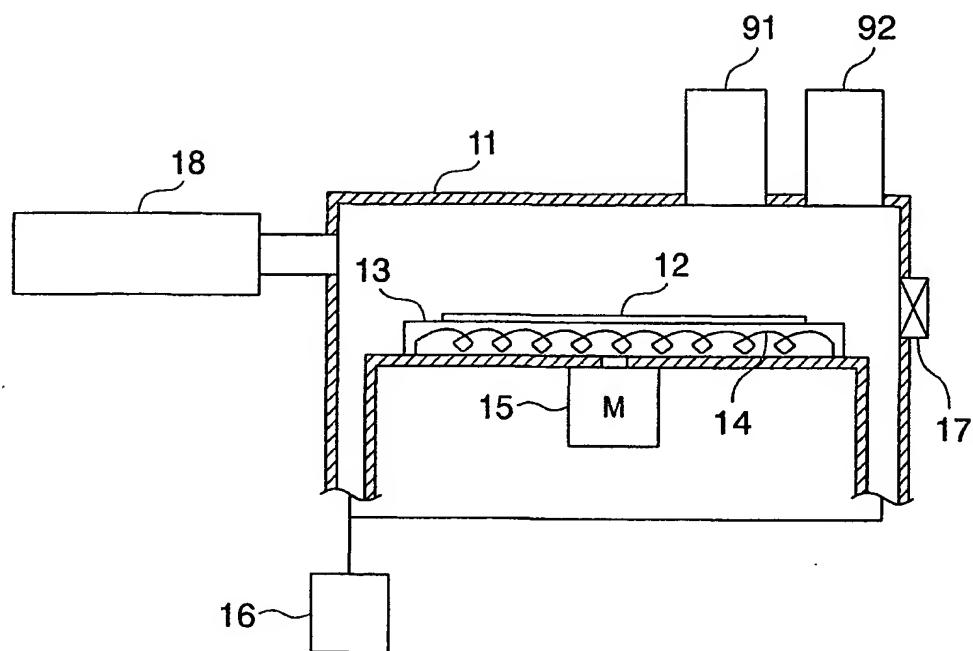


FIG. 10

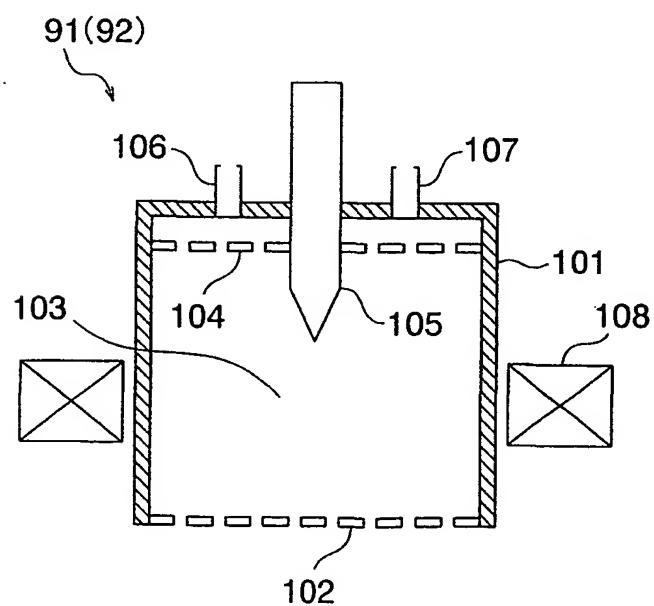


FIG. 11

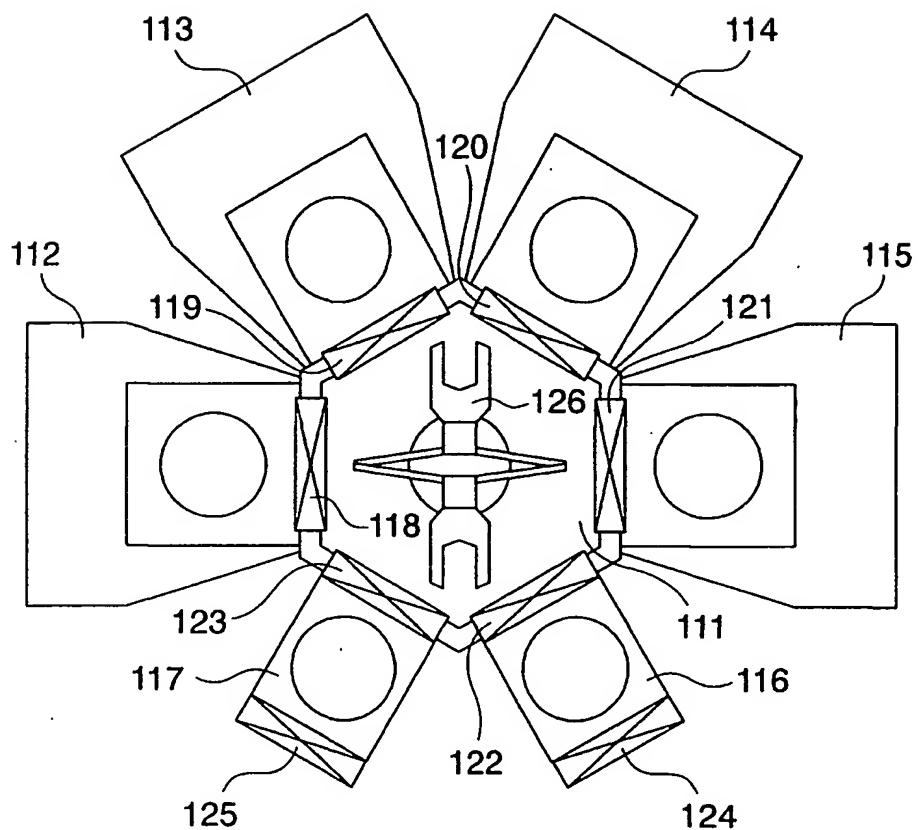


FIG. 12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/08000

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> H01L 21/336, H01L 29/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L 21/336, H01L 29/78, H01L 21/314-318, H01L 21/31, C23C16/30-40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INSPEC (DIALOG) : (ZrO or HfO or TaO or AlO or TiO or BST STO) and MOS
JICST FILE (JOIS) : (zirconium oxide+tantalum oxide)*gate (in Japanese)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6020024 A (Motorola, Inc.), 01 February, 2000 (01.02.00), column 2, line 59 to column 4, line 14 & JP 11-126902 A, Par. Nos. [0015] to [0019]	1-4, 8, 12, 13-19
Y	Journal of Applied Physics, Vol.87, No.12, 15 June, 2000, pages 8615 to 8620 Full text	5-7, 9-11, 20-26
X	Journal of Applied Physics, Vol.86, No.11, 01 December, 1999, pages 6462 to 6467	1-4, 12-18
Y	Full text	5-11, 19-26
X	1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials, (Proceedings), 01 September, 1998, pages 131 to 134	1-4, 12-18
Y	Full text	5-11, 19-26
Y	JP 9-148543 A (Toshiba Corporation), 06 June, 1997 (06.06.97), (Family: none)	1-8, 12, 13
A	Claims 1 to 3; Par. Nos. [0041], [0044]	9-11, 14-26

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 December, 2001 (10.12.01)

Date of mailing of the international search report  
18 December, 2001 (18.12.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08000

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol.18, No.3, May/June, 2000, pages 1742 to 1748; page 1744, right column, line 10 to page 1745, right column, line 6	1-26
X	JP 6-61448 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 04 March, 1994 (04.03.94), (Family: none) Par. Nos. [0021] to [0025], [0017], [0019]	20-24
X	US 5290609 A (Tokyo Electron, Limited), 01 March, 1994 (01.03.94),	20
Y	Full text & JP 5-267567 A Full text & KR 167570 B	21-26
Y	US 5695564 A (Tokyo Electron Limited), 09 December, 1997 (09.12.97), Figs. 1, 2, and their relevant descriptions & JP 8-111449 A Par. Nos. [0018] to [0044] & KR 172159 B	25, 26
Y	JP 9-186108 A (Tokyo Electron, Limited), 15 July, 1997 (15.07.97), Par. Nos. [0010] to [0015] & KR 97052092 A	25, 26
A	1998 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, ISBN:0-7803-4770-6, pages 216 to 217	1-26
A	International Electron Devices Meeting, (1999), IEDM Technical Digest, pages 327-330	1-26
PX	JP 2001-44140 A (Lucent Technologies Inc.), 16 February, 2001 (16.02.01),	1-16
PY	Par. Nos. [0009] to [0019] (Family: none)	17-26

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. C17 H01L 21/336, H01L 29/78

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. C17 H01L 21/336, H01L 29/78  
H01L 21/314-318, H01L 21/31, C23C16/30-40

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）  
INSPEC (DIALOG) : (ZrO or HfO or TaO or AlO or TiO or BST STO) and MOS  
JICSTファイル (JOIS) : (酸化ジルコニウム+酸化タンタル) \*ゲート

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6020024 A (Motorola, Inc.) 01. 2月. 2000 (01. 02. 00) 第2欄第59行-第4欄第14行	1-4, 8, 12, 13-19
Y	& JP 11-126902 A【0015】-【0019】	5-7, 9-11, 20-26
X	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 87, No. 12 (15 JUNE 2000)	1-4, 12-18
Y	p. 8615-8620 全文参照	5-11, 19-26

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10. 12. 01	国際調査報告の発送日 18.12.01
国際調査機関の名称及びて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 今井 拓也 4M 9169 電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C(続き) ... 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 86, No. 11 (1 DECEMBER 1999) p. 6462-6467	1-4, 12-18
Y	全文参照	5-11, 19-26
X	1998 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRICAL INSULATING MATERIALS (予稿集) (01.09.98) p. 131-134	1-4, 12-18
Y	全文参照	5-11, 19-26
Y	JP 9-148543 A (株式会社東芝) 6. 6月. 1997 (06. 06. 97)	1-8, 12, 13
A	(ファミリー無し) 【請求項1】-【請求項3】、【0041】【0044】	9-11, 14-26
Y	Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 18, No. 3 (May/June 2000) p. 1742-1748 第1744頁右欄第10行-第1745頁右欄第6行	1-26
X	JP 6-61448 A (松下電器産業株式会社) 4. 3月. 1994 (04. 03. 94)	20-24
Y	(ファミリー無し) 【0021】-【0025】【0017】【0019】	25, 26
X	US 5290609 A (Tokyo Electron Limited) 01. 3月. 1994 (01. 03. 94)	20
Y	全文参照 & JP 5-267567 A 全文参照 & KR 167570 B	21-26
Y	US 5695564 A (Tokyo Electron Limited) 9. 12月. 1997 (09. 12. 97) 第1図、第2図及び関係記載参照 & JP 8-111449 A 【0018】-【0044】 & KR 172159 B	25, 26

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 9-186108 A (東京エレクトロン株式会社) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) 【0010】-【0015】 & KR 97052092 A	25, 26
A	1998 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, ISBN:0-7803-4770-6, p. 216-217	1-26
A	International Electron Devices Meeting, 1999. IEDM Technical Digest, p. 327-330	1-26
P X	J P 2001-44140 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイテッド) 16. 2月. 2001 (16. 02. 01)	1-16
P Y	【0009】-【0019】 (ファミリー無し)	17-26